

DERWENT-ACC-NO: 1986-207496

DERWENT-WEEK: 198632

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Antifungal wall paper - contg. zeolite solid particle contg. ion-exchanged germicidal metal ions

PATENT-ASSIGNEE: KANEBO LTD[KANE]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0260034 (December 11, 1984)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGU	AGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 61138795 A	June 26, 1986	N/A	006	N/A	
IP 93041759 B	June 24, 1993	N/A	006	D21H	027/20

# APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPT	OR APPL-NO	APPL-DATE
JP61138795A	N/A	1984JP-0260034	December 11, 1984
JP93041759B	N/A	1984JP-0260034	December 11, 1984
JP93041759B	Based on	JP61138795	N/A

INT-CL (IPC): C09J011/04; D21H001/04; D21H003/78; D21H005/02; D21H017/67; D21H021/36; D21H027/20; D21H027/36

# ABSTRACTED-PUB-NO: JP61138795A

BASIC-ABSTRACT: Antifungal water paper contains zeolite solid particles having germicidal ion exchanged metal ion, specific area of more than 150 m2/g and SiO2/Al2O3 molar ratio less than 14. The zeolite solid particles are composed of synthetic zeolite, e.g. A-, X-and Y-type zeolite and natural zeolite, e.g. analcine, chabazite, clinoptilolite, erionite, faujasite, phillipsite and mordenite.

The germicidal ion includes Ag, Cu, Zn. Amt. of zeolite solid particles in the wall paper is 0.001-15 wt.%. Ag-zeolite, Cu-zeolite and Zn-zeolite are obtd. by immersing zeolite in Ag-, Cu- and Zn-salt soln. Amt. of metal in the metal-zeolite is less than 30 wt.%, e.g. as Ag, 0.5-1 wt.% for weak germs, 1-3% for strong germs and Cu 1/7 the amt. of Ag, and Zn 1/13 amt. of Ag.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ANTIFUNGAL WALL PAPER CONTAIN ZEOLITE SOLID PARTICLE CONTAIN ION EXCHANGE GERMICIDE METAL ION

DERWENT-CLASS: C03 D22 F09

CPI-CODES: C05-A01B; C05-A03A; C05-A03B; C05-B02C; C12-A02C; D09-A01A; F05-A06D;

# CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M2 \*01\*
Fragmentation Code
A313 A940 B114 B702 B720 B831 C108 C802 C803 C804
C805 C807 M411 M431 M782 M903 Q324

Chemical Indexing M2 \*02\*
Fragmentation Code
A429 A430 A547 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M431
M782 M903 P001 P241 Q261 Q324

# SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-089188

09/30/2002, EAST Version: 1.03.0002

## 19日本国特許庁(JP)

### ① 特許出願公開

# 砂 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61 - 138795

@Int\_Cl.4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和61年(1986)6月26日

1/04 3/78 D 21 H

5/02

7199-4L 7199-4L 7199-4L ・審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

#### 9発明の名称 抗菌性壁紙

**到特** 顧 昭59-260034

田田 昭59(1984)12月11日

伊発 明 者 野 Ξ 郎 次

次

西宫市高座町13番10号

原 分祭 明

草津市橘岡町3番地の2

草津市橋岡町3番地の2

**犯出** 類 鐘紡株式会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

他出 原 顋 人 弁理士 江崎 光好 砂代 理

外2名

1 発明の夕飲

抗菌性壁纸

#### 2. 特許請求の範囲

- 1. 投版作用を有する金属イオンをイオン交換 して保持している150m1/9以上の比表面 模及び! 4以下の S101/A401 モル比を有す るゼオライト系固体粒子を含有する抗菌性整 Æ.
- 2 ゼオライト系固体粒子がA-並ゼオライト、 Xー型セオライト、Yー型セオライト又はモ ルデナイトから構成されている特許請求の範 用は1項記載の養紙。
- 3. 投售作用を有する金属イオンが銀、鎖、亜 鉛から成る群より遊ばれた1種または2種以 上の金属イオンである特許請求の範囲第1項 記載の嫌紙。
- 4. セオライト系固体粒子の含有量(無水ゼオ ライト基準)が整紙金重量に対して Q 0 1~ 1 5 重量がである各許耐水の範囲第1 項記載

#### 3.発明の詳細な説明

本発明は、抗菌性を持つ機紙に関する。

従来、豊低はパルプあるいは更に改紙原料か ら作られた洋紙又は和紙から成り、典型的には 義面紙階と裏紙層を接着剤で貼合せて作られる。 **豊低の使用における問題点としてヵピの発生が** ある。すなわち、豊新と豊の間、豊新の長面、 あるいは鏖祗内部に、とくに梅甫時にカビが発 生しやすい。本発明は、かかるカピの発生を多 年間に耳つて抑制する壁紙を提供するものであ

すなわち、本発明は、設置作用を有する金属 イオンをイオン交換して保持している150㎡ ノ 9 以上の比表面積及び1 4 以下の S10g/A40g モル比を有するセオライト系固体粒子を含有す る抗菌性養紙である。

本発明において殺菌作用を有するセオライト 系固体粒子とは、アルミノシリケートよりなる 天然または合成ゼオライトのイオン交換可能な 部分化校園効果を持つ金属イオンの1 恒又は2 位以上をイオン交換して保持しているものであ る。校園効果のある金属イオンの好適例として Af, Cu, Zn が挙げられる。使つて上配目的 に対して校婚性のある上記金属の単独または進 合型の使用が可能である。

ゼオライトは一般に三次元的に強適した骨格構造を有するアルミノシリケートであつて、一般には A 440 a を基準にして X M 2 / a 0・A 42 0 a・ y 8 i 0 a・ 2 5 a で 表わされる。 M は イオン交換可能な金属イオンを表わし、通常は 1 値~ 2 値の金属であり、 a はこの原子値に対応する。一方 X および y は それぞれ金属使化物、 シリカの係数、 2 は結晶水の数を表わしている。ゼオライトは、 その組成比及び細孔径、 比表面積などの異る多くの種類のものが知られている。

しかし本発明で使用するセオライト系固体粒子の比表面積は 1 5 0 m<sup>2</sup>/ 9 (無水セオライト基準)以上であつて、セオライト構成成分の 310<sub>2</sub>/A4<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比は 1 4 以下好ましくは 1 1

本顧発明において全く不適当である。

また310g/A40g モル比が14以下のセオラ イトにおいては、校園作用を有する金牌イオン を均一に保持させることが可能であり、このた めにかかるセオライトを用いることにより初め て十分な殺菌効果が得られる。加えて、セオラ イトの 810g/A40, モル比が 1 4を越えるシリ カ比率の高いゼオライトの耐峻、耐アルカリ性 は 810』 の増大とともに増大するが、一方これ の合成にも長時間を要し、経済的にみてもかか る高シリカ比率のゼオライトの使用は得策でな い。前述した 3 i 0z/A 4z 0, ≦ 1 4 の天然または 合成ゼオライトは本構造物の通常考えられる利 用分野では、耐酸性、耐アルカリ性の点よりみ ても充分に使用可能であり、また経済的にみて も安価であり得策である。この意味からも 810g /A40 モル比は14以下でなければならない。

本発明で使用する SiO<sub>1</sub>/A40。のモル比が 1.4 以下のセオライト素材としては天然または合成 品の何れのセオライトも使用可能である。例え 以下でなければならない。

本発明で使用する設置作用を有する金属たと えば候、倒および亜鉛の水溶性塩熟の溶液は、 本発明で設定しているゼオライトとは容易にイ オン交換するので、かかる現象を利用して必要 とする上記の金属イオンを単独または混合数で **ゼオライトの固定相に保持させることが可能で** あるが、金属イオンを保持しているセオライト 系粒子は、比表面技が150m\*/!以上、かつ 310g/A40g モル比が1 4以下であるという二 つの条件を貫さなければならない。もしそうで なければ効果的な殺菌作用を進成する目的物が 得られない。これは、効果を発揮できる状態で ゼオライトに固定された金属イオンの絶対量が 不足するためであると考えられる。つまり、ゼ オライトの交換基の量、交換速度、アクセシビ リティなどの物理化学的性質に帰因するものと 考えられる。

従つて、モレキュラーシープとして知られて いる S10g/A4g Og モル比の大きなゼオライトは、

ば天然のゼオライトとしてはアナルシン(Analcime : SiOz/A40; = 36~56), ++x+ 1 + ( Chabazite: SiO2/A403 = 52 ~ 60 % よび 6 4 ~ 7. 6 )、クリノブチロライト(Clinoptilolite: 8101/A40; = 8.5 ~ 1 0.5 ), x リオナイト (Brionita: SiOz/A402 = 5.8~ 2.4)、 フオジャサイト (Faujacite: 810g/A40; = 4 2 ~ 4 6 ) 、モルデナイト (Mordenite: 8101/A40, = 8 3 4 ~ 1 0 0 ) 、 フィリップサイト (Phillipsite: 3i0t/A40; = 26~44) 将於 挙げられる。これらの典型的な天然セオライト は本発明に好遺である。一方合成ゼオライトの 典型的なものとしては A - 型セオライト (SiOz /A40; = 14~24)、X-型ゼオライト (810g/A40g = 2~3)、Y-型セオライト (S10:/A40: = 3~ 6)、モルデナイト(S10: /A40。 = 9~10)等が挙げられるが、これ らの合成セオライトは本発明のセオライト業材 として好適である。特化好ましいものは、合成 の人~型ゼオライト、X~型ゼオライト、Y♂

### 特開昭61-138795 (3)

型セオライト及び合成又は天然のモルデナイト である。

セオライトの形状は最級粉末粒子状が好まし く、たとえば数ミクロン~数10ミクロンある いは数100ミクロン以上であることができる。

本発明において速紙自体は、従来公知のもののいずれであることもできる。たとえば表面紙 海と裏紙層を最着剤で貼合せた二層構造である ことができる。

表面紙幣は上質の和紙又は洋紙から成り、 裏紙幣は故紙を原料として含むことができる。 表面紙幣又は裏紙幣の代りに合成樹脂フィルムを用いることもできる。 整紙はまた、二階構造でなく、一階であることもできる。

本発明の抗菌性整紙はセオライト系固体粒子 と従来公知の壁紙とからなるものであつて、 該 セオライト系固体粒子の少くども 1 弱が殺菌作 用を有する金属イオンを保持している。 ゼオラ イト系固体粒子が全体中に占める割合 (無水ゼ オライト基準)は 0 0 1 ~ 1 5 重量 5 <del>(無水</del>・

次に本発明で定義したゼオライト類をCuーゼオライトに転換する場合にも、イオン交換に使用する調塩の浸度によつては、前述のAターゼオライトと同様な現象が起る。例えばAー型またはXー型ゼオライト(ナトリクムー型)を

よう 1 ト 当 年 ) である。 前記の下限 値以下の場合は抗菌効果の点で不満足である。 一方前配の上級 値を越えても抗菌効果はほぼ不変である上に、 磁紙の重量がいたずらに重くなる。 かかる 横点からより好ましい含有量範囲は 0.05 ~ 1.0重量 多である。

金島イオンはゼオライト系固体粒子にイオン 交換反応により保持されなければならない。イ オン交換によらず単に改着あるいは付着したも のでは収留効果およびその持続性が不充分であ る。

本発明で定義した各種のセオライトを本発明のAターセオライドに転換する場合を例にとると、通常Aターセオライトに転換する場合を例にとると、通常Aターセオライトを接近の得液が使用されるが、これの適度は過大にならないよう質定する必要がある。例えばAー型またはXー型セオライト(ナトリウムー型)をイオン交換反応を利用してAターセオライトに転換する際に、銀イオン環度が大であると(例えば1~2 MAPNOs 使用時

A9 ーセオライトならびに Cu ーセオライトへの転換に際して、イオン交換に使用する塩類の濃度によりセオライト 固相への固形物の折出があることを述べたが、 Zn ーセオライトへの転換に際しては、使用する塩類が 2 ~ 3 Mの付近では、かかる現象がみられない。 通常本発明で使用する Zn ーセオライトは上記機度付近の

塩魚を使用することにより容易に得られる。

上記の金属ーゼオライト(無水ゼオライト基準)中に占める金属の量は、銀については30重量が以下であり、好ましい範囲は Q.1~5重量がにある。通常、弱い面に対しては Q.5~1 %、強い面に対しては 1~3 %で十分である。一方本発明で使用する刺および亜鉛については 一般に崩はその作用が銀に比べて 1/7、 亜鉛は同じく 1/13 程度であるので、銀よりも多量に

うこともない。このように数セオライトを選入 する方法は、表面紙及び/又は裏紙、あるいは 一層構造の壁紙のためにも行うことができる。

本発明で定義したゼオライトと、鉄、蛸、頭 治の抗菌性金属イオンとの結合力は、活性炭や アルミナ等の吸着物質化単化物理吸着化より保 持させる方法と異なり、極めて大きい。従つて かかる金属セオライトを含有する高分子体の強 力な殺歯能力と、それの長時間持続性は本発明 の特象的利点として特配すべきものである。本 発明の如く限定したゼオライトは、殺罪力を有 する Ag, Cu および Zn との反応性が大きい利 点がある。例えばA-型セオライト、X-型セ オライト、Y-世セオライト、ナヤパサイト中 のイオン交換可能な金貫イオン (Na<sup>+</sup>) は容易に Agt, Cuzt または Zaztとイオン交換を行なつて、 ゼオライトの母体中に投資会属イオンを保持し、 且つそれの保持能が高い。また本発明の如く限 足したセオライトは、 A9+, Cui+ および Zui+ に対する選択吸着性が大きい利点がある。かか

必要である。

また、供、側、重鉛以外の金貨イオン、例えばナトリウム、カリウム、カルシウムあるいは他の金貨イオンが共存していても設置効果をさまたげることはないので、これらのイオンの残存又は共存は何らさしつかえない。

このようにして得た牧唐性金属イオン含有ゼ オライトを豊低に含有せしめる方法としては、 たとえば袋面紙磨と裏紙磨の貼合せに用いる袋 着剤に進入することができる。また、紙磨に袋 着剤を施与した後にこれに致布することができる。また、豊低を繋に貼るために用いる接着剤 に進入又は飲布できる。

あるいは長面化粧の並付物に含めることがで きる。

あるいは、紙を作る工程のいずれかで、紙原料に設置性金属イオン含有セオライトを均一に 低入することができる。設置性金属イオンはゼ オライトに強固に結合されているので、工程中 で脱落することはなく、またその殺害作用を失

る事実は本発明のゼオライト粒子含有整紙が、 結構などにより得れても Aft, Cu<sup>2+</sup>, Zu<sup>2+</sup> がゼ オライト母体中に安定に長期間保持され、校園 力が長期間持続されることを意味している。

加えて、本発明の如く限定したゼオライトは、その交換容量が大きく、投資力を有する AF,Cu および Zn の保持量を大きくしきる利点がある。また本発明の抗菌性變紙の使用環境に応じて、ゼオライト固体粒子に含有させる AF, Cu および Zn 量の調節が容易にイオン交換で行なえる利点がある。

また本発明で定義したゼオライトは壁紙の物件を悪化させることが少い。

また、本発明の豊低はセオライト本来の機能をも合わせ持つているので、抗菌性とゼオライト本来機能とを合わせて利用することが可能である。例えばセオライトの本来機能の吸湿・吸溶効果は豊低が結算により構れることを妨ぐのに役立つ。

次に本発明の実施例について述べるが、本発

明はその任旨を越え血酸り本実施例に限定され るものではない。

#### 実施例

#### 1 抗菌性療紙

ゼオライトとしてA - 超ゼオライト(風成 0.94 Na<sub>2</sub>O・A 4<sub>2</sub>O<sub>2</sub>・ 1.92 S<sub>1</sub>O<sub>2</sub>・ xH<sub>2</sub>O 、 平均 粒低 1.1 A 、 1.00 で乾燥含水率 1.40 変量 5、 比表面被 6.64 m<sup>2</sup>/9 )を用い、これを 0.1 M 硝酸銀水形板又は 0.05 M 健康涮水溶液に練選 し含浸して 2.6 重量 5 (無水ゼオライト 基準) の級又は 8.0 重量 5 (同)の鋼を含む殺菌性金 真含有ゼオライトを得た。

7 3 重量 5 の木質パルプ及び 2 7 重量 5 の無 被化学薬品、無機鉱物、有機接着剤及び有機離 燃剤から成る、表面紙と延紙の二層整紙を作つ た。

二層を接着する接着剤には錆&0 多を含有するセオライトが下記装1 に記す金で混合され、放接着剤は 7 5 g/m² の量で用いられ、表でセオライト含有金銭は、放接着剤に対する量であ

#### 2. 試験方法

大腸菌および熱こうじカビに対する供飲品 の抗菌力を、ハローテストおよび AATCC Test Method 100-1981 に単じて試験した。

- (1) 生育組止帯(ハロー)の有無
  - ① 使用齒株

Escherichia coli IID 0-55 (大陽館) Aspergillus niger IFO 4414

(黒こうじカピ)

#### ② 試験超板の調製

大勝曹は普通ブイヨン培地一夜培養を放留生理食塩水を用いて約10°ノーメをなるように希釈し、これを調液とした。 黒っ うじか ピはポテトデキストロース寒天 対面培地で十分に起子を形成するまで培養 は、0005メンテルコハク酸ナトリウム加放菌水に懸潤させ、 取子数が約10°ノーメをなるように調致した。

③ 来天平板培地の調製 トリプトソイ果天培地 (TSA) およびポ A .

また豊低の表面に、値2.4 多を含むゼオライトを表1 に記した量で含む酢酸ビニルを主体とする表面化粧料を、7.5 P/m<sup>1</sup> の量で施した。 表1 でゼオライト含有量例は、固形分 40%を含む表面化粧料に対する重量%である。

提 1

試料排号	級 着 絹 中 の ゼ オ ライト含有象(乡)	表面化粧料中の ゼオライト含有量 (4)
NO. 1	1	. 1
NOL 2	2	2
ML 3	3	5
ML 4	Q. 5	1 5
No. 5	1	2

#### Ⅱ 抗菌力試験

#### 1. 試験目的

試料の細菌およびカビに対する抗菌力をテ ストした。

テトデキストロース来天培地(PDA)約 20㎡をそれぞれシャーレに流し固化させた後、先に調製した諸板 Q.1㎡を、大 勝盟はTSA 平板に、黒こうじカビは PDA 平板に塗抹した。

# ④ 試験操作

調製した各来天平板培地上に約4cm× 4cmの大きさに切つた供試品片を置き、 大勝面は35℃、24時間培養後、無こ うじカビは25℃、4日間培養後、生育 阻止帯の有無を観察した。

(2) AATCC Test Method 100-1981 に単じた 試験

#### ①使用菌株

Bacherichia coli IID 0~55 (大腸菌) Aspergillus niger IPO 4414

(県こうじカピ)

#### ② 試験面液の調製

大腸菌は AATCC broth 一夜培養を、 展 こうじカビは PDA 斜面培地で十分に腐子

# **持開昭61-138795(6)**

## ③ 試験操作

約3 cm×3 cmの大きさに切つた供飲品5 枚に関係 0.5 mlを要核し、大勝質に接核直径および 3.5 で、 6 時間放置後、 無こうじカビに接ば直径および 2.5 で、2.4 時間放置後の生菌数を測定した。

生菌数の測定は次のようにして行つた。 すなわち、供飲品を SCDLP ブイョン培地 1 0 0 mlで1分間扱り出し、扱り出した 液中の生態数を、大腸関は SCDLP 寒天培 地を、無こうじカビは OPLP 寒天培地を 用いた逸釈平板培養法により測定した。

#### 

(i) 生育阻止帯(ハロー)の有無 結果を表 - 2 K示した。<del>(マ真白用。)。</del>

表 - 3 大腸菌

a.a. C	使用供試品	被少率(9)		
供試品	妥核直径	6時間後	A7-4	
Ng. 1	9.5 × 1 0 <sup>±</sup>	10×10°以下	9 2 8以上	
NO. 2	14 × 10 °	10×10°以下	9 2 8以上	
No. 5	4.5 × 1 0 <sup>2</sup>	10×10*以下	998以上	
NO. 4	5.6 × 10 <sup>3</sup>	10×10 以下	99.8以上	
NO. 5	Z 8 × 10 °	10×10°以下	998以上	

要被少率はNo.5の接種道後の値を用いて計算

接種重は 1 0 × 1 0 以上であるが、接種直接の生態数が少ないのは直ちに死滅したためと思われる。なお、ブランクでは 6 時間後に 1 0 <sup>6</sup> 程度に増殖した。

表 - 2 供試品の抗菌力

供权品	M	名	
	大器質	描こうじカビ	
MD. 1	++	+	
MQ. 2	++	++	
MB. 5	+	+	
Na. 4	++	++	
MQ. 5	++	+	

十:生育組止帯の44.5 m以下 十十:生資組止帯の44.5 ~ 1.0 m

(2) AATCC Test Method 100-1981 に単じた 試験

結果を表 - 3 および表 - 4 に示した。減 少率は次式により計算した。

接権直接の生態数~6(24)時間後の生態数 ※100(9)

表 - 4 風こうじカビ

供試品	使用供試品	減少率(9)	
~~	接種直後	2 4 時間後	
NO. 1	5.5 × 10°	10×10 <sup>2</sup> 以下	999以上
No. 2	5.0 × 10*	1.0×10 <sup>2</sup> 以下	999以上
NO. 3	4.6 × 10*	10×10 <sup>2</sup> 以下	9 9 9 以上
No. 4	3.0 × 10*	1.0×10 <sup>2</sup> 以下	999以上
NO. 5	5.2 × 1 0 5	10×10 <sup>1</sup> 以下	999以上

以上の表 2 ~ 4 から 明らかなように、 本 発明の壁紙は顕著な抗菌作用を示す。

代理人 在 畸 先 好代理人 在 畸 先 史 代理人 松 井 光 夫